

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-280103**

(43)Date of publication of application : **20.10.1998**

---

(51)Int.Cl. **C22C 38/00**

**C22C 38/18**

---

(21)Application number : **09-089009** (71)Applicant : **HITACHI METALS LTD**

(22)Date of filing : **08.04.1997** (72)Inventor : **OONO TAKEHIRO**

---

## **(54) STEEL FOR SOLID ELECTROLYTIC TYPE FUEL BATTERY SEPARATOR**

### **(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inexpensive solid electrolytic type fuel battery separator made of metal in which a good oxidized coating having good electric conductivity is formed at about 1000°C, furthermore having good oxidation resistance and moreover small in a difference in thermal expansion with electrolytes.

**SOLUTION:** This steel for a solid electrolytic type fuel battery separator has a compsn. contg., by weight,  $\leq 0.2\%$  C,  $\leq 3.0\%$  Si,  $\leq 1.0\%$  Mn, 15 to 30% Cr,  $\leq 0.5\%$  Hf, and the balance substantial Fe, and one or  $\geq$  two kinds among  $\leq 0.5\%$  Y,  $\leq 0.2\%$  rare earth elements and  $\leq 1\%$  Zr and one or  $\geq$  two kinds among  $\leq 2\%$  Ni,  $\leq 1\%$  Al,  $\leq 1\%$  Ti,  $\leq 2\%$  Nb and  $\leq 5\%$  (Mo+1/2W) may be incorporated therein.

---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **01.04.2004**

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**3704655**

**Best Available Copy**

[Date of registration] 05.08.2005

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 00:21:59 JST 02/16/2007

Dictionary: Last updated 02/09/2007 / Priority:

---

## FULL CONTENTS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by becoming a remainder real target from Fe including less than C0.2%, less than Si3.0%, less than Mn1.0%, 15 to 30% of Cr, and less than Hf0.5% in weight %.

[Claim 2] In weight %, less than C0.2%, less than Si3.0%, and less than Mn1.0% 15 to 30% of Cr, less than Hf0.5% and less than nickel2%, and less than aluminum1% Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by containing one sort not more than Nb2%, or two sorts or more 5% or less by Mo+1/2W, and becoming a remainder real target from Fe about one sort of less than Ti1%, and No and W, or two sorts.

[Claim 3] In weight %, less than C0.2%, less than Si3.0%, and less than Mn1.0% Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by becoming a remainder real target from Fe including 15 to 30% of Cr, less than Hf0.5% and less than Y0.5%, 0.2% or less of a rare earth element, one sort not more than Zr1%, or two sorts or more.

[Claim 4] In weight %, less than C0.2%, less than Si3.0%, and less than Mn1.0% 15 to 30% of Cr, less than Hf0.5% and less than nickel2%, and less than aluminum1% One sort of less than Ti1%, and Mo and W, or two sorts by Mo+1/2W 5% or less, Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by one sort or the thing [ two or more sorts / a remainder real target / Fe ] including less than Y0.5%, 0.2% or less of a rare earth element, one sort not more than Zr1%, or two sorts or more not more than Nb2% further.

[Claim 5] In weight %, less than C0.08%, 0.2 to 2.0% of Si, 0.2 to 1.0% of Mn, 18 to 25% of Cr, 0.01 to 0.3% of Hf, and less than nickel0.9% less than aluminum0.5% -- and - one sort of Y0.01 - 0.3%, 0.01 to 0.12% of a rare earth element, and 0.05 to 0.8% of Zr or two sorts or more are included -- the remainder -- steel for solid oxide fuel cell separators characterized by consisting of Fe substantially.

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the steel used for the separator of a solid oxide fuel cell.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since a fuel cell has the outstanding features, such as that there are few yields of being [ the power generation efficiency / high ], SOx, NOx, and

CO<sub>2</sub>, that the response to change of load is good, and a compact thing, the width the large-scale concentration type as substitution of thermal power generation, a city suburbs distribution type, for home generations of electricity, etc. -- application to a large power generation system is expected.

[0003] Although classified into a phosphoric acid type, a fusion carbonate type, a solid oxide type, and a polymer solid oxide type according to the electrolyte used for the kind of fuel cell, A solid oxide fuel cell is what is operated near 1000 degree C using Ceramics Sub-Division, such as fully stabilized zirconia, as an electrolyte especially. Fuel with possible internal property modification of the fossil fuel by high temperature, various coal gas, etc. can be used [ that it is not necessary to use a catalyst for an electrode reaction ], Efficient power generation is attained by using high temperature exhaust heat, combining with a gas turbine or a steam turbine, and considering it what is called as combined cycle power generation, Since all structures are solids, it has the outstanding features, such as a compact thing, and promising \*\* is carried out very much as a next-generation source of an electric power supply.

[0004] However, many examination technical problems are left behind for utilization of a solid oxide fuel cell. When it is the monotonous type fuel cell in which especially high power density is possible, a separator is mentioned as an important constituent factor. A separator supports three layers, an electrolyte, a fuel pole, and an air pole, and it has the duty which sends current while it forms a gas stream way. Therefore, the characteristics, like being electrical conductivity in high temperature, being oxidation resistance, and a thermal expansion difference with an electrolyte is still smaller are required of a separator.

[0005] In view of such the demand characteristic, many conductive Ceramics Sub-Division has been used conventionally. However, since processability is bad expensive again, Ceramics Sub-Division has left the problem from the field of enlargement of a fuel cell, and utilization. Therefore, it is inexpensive and development of the separator by a reliable metal material is demanded. Moreover, if the usual metal material is used near 1000 degree C, the surface will oxidize and an oxide layer will be produced. Therefore, in order to use as separator material, this oxide layer is stable, it is required for oxidization not to advance, and it is required for this oxide layer to have electrical conductivity further.

[0006] In JP,H6-264193,A, it is a metal material for solid oxide fuel cells, The austenitic stainless steel which becomes less than C0.1%, 0.5 to 3.0% of Si, less than Mn3.0%, 15 to 30% of Cr, 20 to 60% of nickel, 2.5 to 5.5% of aluminum, and a remainder real target from Fe is indicated. Using the material set to 60 to 82% of Fe and 18 to 40% of Cr from the addition element (La, Y, Ce, or aluminum) which reduces the contact resistance between the air poles of said single battery as a separator of a solid electrolyte fuel cell for JP,H7-166301,A is indicated. Furthermore, the material which becomes 5 to 30% of Cr, 3 to 45% of Co, less than La1%, and a remainder real target from Fe as a metal material for solid oxide fuel cells is indicated by JP,7-145454,A.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the material indicated by JP,H6-264193,A mentioned above contains a considerable quantity of aluminum and Cr(s), a surface oxide layer makes aluminum system oxide a subject, and contains Cr system oxide in this. However, since aluminum system oxide has the low rate of electrical

conduction, it is not enough as an object for solid electrolyte separators, so that it may mention later. Furthermore, since the thermal expansion coefficient of austenitic stainless steel is large as compared with electrolytic fully stabilized zirconia, a problem is in the stability in prolonged use. Moreover, since many expensive nickel is included, it is high also in price, and it is thought for utilization of a fuel cell that it is inadequate.

[0008] [ the material indicated by JP,H7-166301,A or JP,H7-145454,A mentioned above ] As compared with austenitic stainless steel, a thermal expansion coefficient is low, since it is close to the thermal expansion coefficient of electrolytic fully stabilized zirconia, it is advantageous to the stability in prolonged use, and the rate of electrical conduction is also good. However, according to examination of this invention person, the oxidation resistance after prolonged use was not enough. The purpose of this invention is having good oxidation resistance and offering the metal separator material in which a thermal expansion difference with an electrolyte is small still more inexpensive while forming the oxide layer which has good electrical conductivity in near 1000 degree C.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person made the target metal material the ferrite system first variously as a result of examination. The thermal expansion coefficient from the normal temperature of the fully stabilized zirconia which is the 1st electrolyte of this Reason to 1000 degrees C receives  $11 - 12 \times 10^{-6}$  power/degree C. It is because a problem is in stability in use [ prolonged ] with the metal material of the usual Os Tena Ito system since it is more than  $16 \times 10^{-6}$  power/degree C and both thermal expansion difference is large. or [ that it is generally expensive since the 2nd Reason contains nickel with the expensive Os Tena Ito system, but a ferrite system uses Fe as a base and nickel is not included ] -- or although contained, since it is little, it is because it is inexpensive.

Referring  
to  
Ferrite  
Stainless  
Steel

[0010] Next, this invention person examined many things about the electrical conductivity of the oxide layer formed. The oxide of aluminum and the oxide of Cr were examined as a representative of the oxide layer which has protection nature. When it became the high temperature near 1000 degree C, generally the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of the protective action was greatly more advantageous, but it turned out that 100m ohm-cm 2 is not exceeded if the electrical resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tunic formation material is measured, and it cannot be used as a separator. On the other hand, the electrical resistance of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tunic formation material is two or less 100m ohm-cm, and the separator found that it was usable. Then, it was based on the ferrite system metal material which forms in the surface the oxide layer which makes Cr system oxide a subject in this invention, i.e., a Fe-Cr system.

[0011] Next, in near 1000 degree C, the oxidation resistance of Cr system oxide layer is usually inferior [ when using it for a long time, it is the oxidation resistance which poses a problem, but ] to aluminum system oxide layer as mentioned above. Moreover, even when making Cr system oxide into a subject, oxidation resistance is inferior to the alloy (for example, nickel-Cr alloy represented by JIS NCF600) of nickel base in the direction of the alloy (for example, a Fe-Cr alloy like SUS430) of Fe base. Therefore, only by considering it as a Fe-Cr system simply, it is difficult to satisfy oxidation resistance.

[0012] In order that this invention person may solve the problem mentioned above, as a result of examining many things, by adding Hf in a Fe-Cr system, making Cr system oxide layer into a subject, good oxidation resistance was acquired and after prolonged

heating found out that exfoliation of a coat was not seen. Moreover, when one sort of Y, a rare earth element, and Zr or two sorts or more were added further in addition to Hf, that oxidation resistance improves further also found out. In addition, since Cr system oxide layer was a subject, the oxidization coat formed even if it performs these addition found out that electrical resistance did not become so large, either.

[0013] That is, this invention is steel for solid oxide fuel cell separators of Fe at a remainder real target including less than C0.2%, less than Si3.0%, less than Mn1.0%, 15 to 30% of Cr, and less than Hf0.5% in weight %. In this invention, one sort less than nickel2%, less than aluminum1%, less than Ti1%, and not more than Nb2% or two sorts or more can be included.

[0014] Moreover, in this invention, it is desirable to contain less than Y0.5%, 0.2% or less of a rare earth element, one sort not more than Zr1%, or two sorts or more. In weight %, more suitably Less than C0.08%, 0.2 to 2.0% of Si, 0.2 to 1.0% of Mn, 18 to 25% of Cr, 0.01 to 0.3% of Hf, It is steel for solid oxide fuel cell separators of Fe at a remainder real target including one sort of 0.01 to 0.12% of a rare earth element, and 0.05 to 0.8% of Zr, or two sorts or more less than nickel0.9%, less than aluminum0.5%, and Y0.01-0.3%.

[0015]

[Embodiment of the Invention] The Reason for ingredient limitation in this invention is explained below. Although C has the operation which forms carbide and increases high temperature intensity, it decreases the amount of Cr(s) effective in oxidation resistance by degrading processability on the other hand and being connected with Cr again. Therefore, it limits to 0.2% or less. It is 0.08% or less desirably. Si -- the case of this invention -- SiO thin near the interface of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system oxidization coat and a base material -- it has the operation which forms a coat 2 system and raises oxidation resistance. however -- while too much addition causes the fall of processability and toughness -- SiO -- a coat becomes thick too much 2 system, and since the problem to which the electrical conductivity of a coat falls arises, you may be 3% or less. It is 0.2 to 2.0% desirably.

[0016] Mn -- Cr -- it is required to raise the adhesion nature of a tunic 2O<sub>3</sub> system. However, if it adds too much, since the oxidation resistance of the SUPINERU type oxide of Mn content is insufficient, oxidation resistance will worsen. Therefore, Mn is limited to 1% or less. It is 0.2 to 1.0% desirably. setting Cr to this invention -- Cr<sup>2</sup> -- it is an element important 2O<sub>3</sub> system, in order to maintain oxidation resistance and electrical conductivity by generation of a tunic. Therefore, 15% is needed at worst. However, since too much addition causes degradation of about [ that there is no effect in oxidation-resistant improvement so much ] or processability, it is limited to 15 to 30%. It is 18 to 25% desirably. Hf is an important element in this invention. Although it was difficult to give good oxidation resistance only by Cr system oxide layer as mentioned above, it was found out that oxidation resistance improves greatly by a little Hf addition. This is considered to be based on the effect of mainly improving the adhesion nature of an oxide layer. However, since too much addition degrades the processability between heat, it is limited to 0.5% or less. It is 0.01 to 0.3% desirably.

[0017] Y, a rare earth element, and Zr have the effect of improving oxidation resistance further, by adding in small quantities combining Hf. However, since too much addition degrades the processability between heat, a rare earth element limits Y to 0.5% or less, and is limited to 0.2% or less, and Zr is limited to 1% or less. As for Y, Zr of a rare earth

element is 0.05 to 0.8% 0.01 to 0.12% 0.01 to 0.3% desirably. Moreover, if one sort or Si of a proper quantity [ sorts / two or more ] of Hf, Y, a rare earth element, and Zr, and Mn addition are combined, oxidation resistance will improve further. This is considered to be because for the adhesion nature of an oxide layer to mainly be improved by compound operation of these elements. Moreover, like below-mentioned Ti and Nb, Zr is connected with C, forms carbide, raises processability by C fixation, and contributes also to the improvement in intensity again.

[0018] Although it is not necessary to necessarily add to this invention steel, since each element of nickel, aluminum, Ti, Nb, Mo, and W has the effect taken below, it can be added by independent or composite if needed. nickel has an effect in improvement in toughness by adding in small quantities to this invention steel. However, nickel is the Os Tena Ito generation element, and too much addition serves as ferrite OSU Tena Ito's 2 \*\*\*\*\* , and causes the increase in a thermal expansion coefficient, and a cost rise.

Furthermore, addition of too much nickel worsens oxidation resistance. Therefore, nickel is limited to 2% or less. It is 0.9% or less desirably.

[0019] aluminum is added as \*\*\*\*\*. If many aluminum is added, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunic will be formed, but as mentioned above, to oxidation resistance, although the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunic is effective, it increases the electrical resistance of an oxide layer. Therefore, in order to avoid formation of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunic in the case of this invention, aluminum is limited to 1% or less. It is 0.5% or less desirably. Ti is connected with C, forms carbide and raises processability by C fixation. However, TiO or TiO<sub>2</sub> which does not not much have protection nature in near 1000 degree C is formed, and oxidation resistance is degraded. Therefore, Ti is limited to 1% or less. Nb as well as Ti is connected with C, carbide is formed, and while raising processability by C fixation, high temperature intensity is also increased. However, since too much addition degrades oxidation resistance, it is limited to 2% or less.

[0020] Since it has the operation which makes high temperature intensity increase, when thinking high temperature intensity as important, you may add Mo and especially W. However, since oxidation resistance and processability will be degraded if it adds too much, it limits to 5% or less by Mo+1/2W. The electrical resistance of the oxidization coat at 1000 degrees C after carrying out 100Hr heating at 1000 degrees C preferably with the alloy composition mentioned above is two or less 50m ohm-cm. Exfoliation of a surface oxidization scale can obtain the steel for solid electrolyte fuel cell separators which does not happen substantially after 100Hr heating at 1100 more degrees C.

[0021] In addition, the electric resistivity of the oxidization coat at 1000 degrees C after the following elements carry out 100Hr heating at 1000 degrees C can contain an addition element within limits with which the scale exfoliation after two or less 80m ohm-cm, 1100 degrees C, and 100Hr heating fills two or less 0.5 mg/cm. For example, the addition element of the following ranges can be included.

P<=0.04% S<=0.03% Cu<=0.30% V<=0.5% Ta<=0.5% Mg<=0.02% Ca<=0.02%

Co<=2% [0022]

[Example]

(Example 1) Steel of the composition shown in Table 1 was ingot with the vacuum induction furnace, and after producing a 10kg ingot, it heated at 1100 degrees C and \*\*\*\*\*(ed) to the stick material of the 30mm angle. In addition, in Table 1, comparison steel No.41 are the Os Tena Ito system alloy known as NCF600. Moreover, comparison

steel No.44 are a thing given in JP,H6-264193,A. In the manufacturing process of these samples, the crack generated No.9 alloy with the comparatively high amount of Cr(s) a little during the forge in this invention steel, and the tendency for processability to be slightly bad was shown. The specimen was started from these materials and various examinations were done.

[0023]

[Table 1]

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	W	Fe	Hf	Y	希土類元素	Zr
1	0.02	0.35	0.51	0.22	22.64	0.28	—	—	—	—	Bal	0.08	—	—	—
2	0.02	0.39	0.50	0.24	22.23	0.22	—	—	—	—	Bal	0.09	—	La 0.04	—
3	0.03	0.45	0.63	0.12	24.10	0.12	0.21	—	—	—	Bal	0.15	0.02	—	—
4	0.02	0.44	0.65	0.25	20.34	0.21	—	—	—	—	Bal	0.05	—	—	0.22
5	0.03	0.48	0.55	0.20	20.12	0.25	—	—	—	—	Bal	0.02	—	Ce 0.02	0.25
6	0.02	0.47	0.54	0.24	24.08	0.23	0.25	—	—	—	Bal	0.04	0.02	La 0.02	0.15
7	0.12	0.35	0.53	0.24	22.05	0.24	—	—	—	—	Bal	0.08	—	—	—
8	0.03	0.46	0.47	0.35	16.10	0.22	—	—	—	—	Bal	0.34	—	—	—
9	0.02	0.41	0.38	0.36	26.31	0.25	—	—	—	—	Bal	0.04	—	—	—
10	0.02	0.40	0.45	0.54	19.24	—	0.84	1.2	—	—	Bal	0.11	0.03	La 0.02, Ce 0.01	—
11	0.06	0.45	0.44	1.55	21.04	0.25	—	—	2.53	—	Bal	0.08	—	—	—
12	0.03	2.51	0.56	0.24	20.35	—	—	—	—	3.7	Bal	0.02	—	La 0.04	—
13	0.03	0.55	0.55	0.54	20.10	0.23	—	0.54	1.5	2.3	Bal	0.04	—	La 0.04	0.14
14	0.02	0.50	0.84	—	22.35	0.34	0.24	—	—	—	Bal	0.09	—	—	—
15	0.02	0.52	0.41	—	22.12	—	0.31	—	—	—	Bal	0.07	—	La 0.03	0.24
16	0.03	0.10	0.55	0.11	22.18	—	0.14	—	—	—	Bal	0.05	—	La 0.04	—
17	0.04	0.45	0.11	0.14	22.48	0.31	—	—	—	—	Bal	0.08	—	La 0.04	—
18	0.02	0.11	0.09	0.15	20.18	0.24	—	—	—	—	Bal	0.07	—	La 0.03	—
19	0.03	0.47	0.52	0.25	23.05	0.75	0.05	—	—	—	Bal	0.06	—	Ce 0.01	—
41	0.03	0.22	0.41	Bal	16.22	0.20	0.33	—	—	—	—	0.72	—	—	—
42	0.08	0.49	0.62	0.20	19.75	2.53	1.22	—	—	—	Bal	—	—	—	—
43	0.02	0.29	0.12	0.26	24.89	4.06	—	—	—	—	Bal	—	—	—	—
44	0.03	1.02	0.53	23.50	21.05	3.50	—	—	—	—	Bal	—	—	—	—
45	0.04	0.44	0.05	0.21	10.25	0.21	0.10	—	—	—	Bal	0.04	—	—	—
46	0.04	0.45	0.43	0.21	22.05	0.10	0.21	—	—	—	Bal	—	—	—	—
47	0.03	0.12	0.43	0.10	21.90	0.15	0.12	—	—	—	Bal	—	—	La 0.03	—
48	0.04	3.42	0.56	0.23	19.80	0.21	0.20	—	—	—	Bal	—	—	La 0.02	—
49	0.03	0.44	0.02	0.21	22.52	0.23	0.20	—	—	—	Bal	—	—	La 0.02	—
50	0.03	0.38	1.35	0.21	33.04	0.34	0.19	—	—	—	Bal	—	—	La 0.03	—

[0024] First, after heat-treating 100Hr at 1000 degrees C among the atmosphere using a cylindrical specimen 10mm in diameter, and 20mm in length, the X diffraction investigated the kind of oxide generated by the surface. Furthermore, the amount of exfoliations of the surface oxidization scale was measured. Moreover, after performing 100Hr heating at 1000 degrees C among the atmosphere and making an oxide layer form

in the surface using a 10mmx10mmx3mm tabular sample, the electrical resistance at 1000 degrees C was measured. In addition, electrical resistance was expressed with area resistance (momega and cm<sup>2</sup>). Moreover, since exfoliation of an oxidization scale was not seen after 100Hr heating at 1000 degrees C in almost all samples, the amount of exfoliations of the oxidization scale after performing 100Hr at 1100 degrees C and performing 1000Hr heating at 1000 degrees C as an accelerated test further was investigated. Furthermore, about some samples, the thermal expansion coefficient from 30 degrees C to 1000 degrees C was measured. These test results are collectively shown in Table 2.

[0025]

[Table 2]

	熱膨張係数 30～1000°C ( $\times 10^{-6}$ / °C)	1000°C × 100Hr加熱後		1100°C × 100Hr加熱後		1000°C × 1000Hr加熱後	
		生成酸化物	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )	1000°Cにおける 電気抵抗 (mΩ·cm <sup>2</sup> )	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )
本 発 明 鋼	1	12.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	12	0.00	0.18
	2	13.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	18	0.00	0.00
	3	13.1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	20	0.00	0.00
	4	12.8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	22	0.00	0.05
	5	12.9	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	26	0.00	0.00
	6	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	10	0.00	0.00
	7	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	43	0.00	0.52
	8	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	30	0.00	0.62
	9	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	42	0.00	0.21
	10	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	25	0.00	0.85
	11	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	20	0.00	0.33
	12	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	62	0.00	0.29
	13	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	18	0.00	0.25
	14	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	31	0.00	0.25
	15	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	15	0.00	0.00
	16	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	32	0.12	0.54
	17	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	30	0.15	0.66
	18	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	19	0.22	0.79
	19	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	58	0.00	0.00
比較 鋼	41	16.7	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	10	0.91	0.18
	42	14.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	380	0.00	未測定
	43	14.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	452	0.00	未測定
	44	17.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	153	0.00	未測定
	45	13.3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	4.50	61	5.30	未測定
	46	13.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	29	1.82	未測定
	47	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	42	1.47	未測定
	48	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	109	0.00	未測定
	49	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	26	2.70	未測定
	50	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.53	55	1.80	未測定

[0026] This invention steel mainly forms 20Cr3 tunic by heating of 1000 degree-Cx100Hr in the atmosphere, and the value of electrical resistance is smaller than Table 2 enough. On the other hand, since comparison steel No.42, and 43 and 44 contain aluminum 2% or more, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunic is formed, and the value of electrical resistance is farther [ than the value of this invention steel ] large. moreover -- since comparison steel No.48 had high Si, although it was not able to check in the X diffraction from the surface

-- probably -- SiO -- it seems that the coat is formed 2 system and the value of electrical resistance is high. When the amount of surface scale exfoliations after heating of 1000 degree-Cx100Hr in the atmosphere is measured, it turns out that this invention steel has many amounts of exfoliations, and is not borne at prolonged use since comparison steel No.45 have few amounts of Cr(s) although exfoliation of a scale was not observed at all. Moreover, in addition to this not containing Hf, comparison steel No.50 are considered because Mn is high and the quantity of Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> increased although exfoliation of a scale was observed.

[0027] Furthermore, comparison of the amount of surface scale exfoliations after heating of 1100 degree-Cx100Hr in the atmosphere performed as an accelerated test will not observe exfoliation of a scale for heating in the high temperature of [ except for No.16, and 17 and 18 ] 1100 degrees C in this invention steel, either. Although exfoliation of the scale of a very small quantity [ 18 / No.16, and / 17 and 18 ] is observed, this is considered because Si and the amount of Mn were lower. On the other hand in comparison steel No.41 (NCF600), and 45, 46, 47, 49 and 50, exfoliation occurred. Since the adhesion nature of the scale ran short according to the amount of Mn being low excluding Hf, that Hf, Y, a rare earth element, or Zr is additive-free No.46, that No.47 have the low amount of Si(s) excluding Hf, and No.49 are considered. Excluding Hf, since Mn was too high, No.50 are considered to be above.

[0028] If the amount of surface scale exfoliations after heating of 1000 degree-Cx1000Hr in the atmosphere which is another accelerated test condition is measured in this invention steel, C raise (No.7) and Cr lowers (No.8) -- Nb and Ti -- it is high (No.10) -- Si lowers (No.16) -- Mn -- it is low (No.17) -- Si and Mn -- being low (No.18) -- it turns out that the amount of scale exfoliations has increased a little. Next, this invention steel No.1 - 5 are abbreviation 13x10 minus 6 power/degree C, and, as for the value of the thermal expansion coefficient from normal temperature to 1000 degrees C, they are close to the value of zirconia. On the other hand, since comparison steel No.41 and No.44 are the Os Tena Ito systems, its value of a thermal expansion coefficient is large.

[0029]

[Effect of the Invention] By using this invention steel for the separator of a solid oxide fuel cell, as stated above, low cost-ization of a fuel cell can be attained and it can contribute to utilization of a fuel cell, and enlargement greatly.

---

[Written Amendment]

[Filing Date] Heisei 9(1997) April 22

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] Claims

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by becoming a remainder real target from Fe including less than C0.2%, less than Si3.0%, less than Mn1.0%, 15 to 30% of Cr, and less than Hf0.5% in weight %.

[Claim 2] In weight %, less than C0.2%, less than Si3.0%, and less than Mn1.0% 15 to

30% of Cr, less than Hf0.5% and less than nickel2%, and less than aluminum1% Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by containing one sort not more than Nb2%, or two sorts or more 5% or less by Mo+1/2W, and becoming a remainder real target from Fe about one sort of less than Ti1%, and Mo and W, or two sorts.

[Claim 3] In weight %, less than C0.2%, less than Si3.0%, and less than Mn1.0% Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by becoming a remainder real target from Fe including 15 to 30% of Cr, less than Hf0.5% and less than Y0.5%, 0.2% or less of a rare earth element, one sort not more than Zr1%, or two sorts or more.

[Claim 4] In weight %, less than C0.2%, less than Si3.0%, and less than Mn1.0% 15 to 30% of Cr, less than Hf0.5% and less than nickel2%, and less than aluminum1% One sort of less than Ti1%, and Mo and W, or two sorts by Mo+1/2W 5% or less, Steel for solid oxide fuel cell separators characterized by one sort or the thing [ two or more sorts / a remainder real target / Fe ] including less than Y0.5%, 0.2% or less of a rare earth element, one sort not more than Zr1%, or two sorts or more not more than Nb2% further.

[Claim 5] In weight %, less than C0.08%, 0.2 to 2.0% of Si, 0.2 to 1.0% of Mn, 18 to 25% of Cr, 0.01 to 0.3% of Hf, and less than nickel0.9% less than aluminum0.5% -- and - one sort of Y0.01 - 0.3%, 0.01 to 0.12% of a rare earth element, and 0.05 to 0.8% of Zr or two sorts or more are included -- the remainder -- steel for solid oxide fuel cell separators characterized by consisting of Fe substantially.

[Amendment 2]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0013

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0013] That is, this invention is steel for solid oxide fuel cell separators of Fe at a remainder real target including less than C0.2%, less than Si3.0%, less than Mn1.0%, 15 to 30% of Cr, and less than Hf0.5% in weight %. In this invention, one sort not more than Nb2% or two sorts or more can be included for one sort of less than nickel2%, less than aluminum1%, less than Ti1%, and Mo and W, or two sorts 5% or less by Mo+1/2W.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-280103

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 22 C 38/00  
38/18

識別記号

3 0 2

F I

C 22 C 38/00  
38/18

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-89009

(22)出願日

平成9年(1997)4月8日

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 大野 丈博

島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社冶金研究所内

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼

(57)【要約】

【課題】 1000°C付近において良好な電気伝導性を有する酸化被膜を形成するとともに良好な耐酸化性を有し、かつ電解質との熱膨張差が小さくさらに安価な金属製固体電解質型燃料電池セパレータ材を提供する。

【解決手段】 重量%にてC 0.2%以下、Si 3.0%以下、Mn 1.0%以下、Cr 15~30%、Hf 0.5%以下を含み残部実質的にFeの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼であり、Y 0.5%以下、希土類元素0.2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上、Ni 2%以下、Al 1%以下、Ti 1%以下、Nb 2%以下、Mo + 1/2W 5%以下の1種または2種以上を含むことができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~3 0%、H f 0. 5%以下を含み残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項2】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~3 0%、H f 0. 5%以下、およびN i 2%以下、A 11%以下、T i 1%以下、N oとWの1種または2種をM o+1/2 Wで5%以下、N b 2%以下の1種または2種以上を含有し、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項3】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~3 0%、H f 0. 5%以下、およびY O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項4】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~3 0%、H f 0. 5%以下、およびN i 2%以下、A 11%以下、T i 1%以下、M oとWの1種または2種をM o+1/2 Wで5%以下、N b 2%以下の1種または2種以上、さらにY O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項5】 重量%にてC 0. 08%以下、S i 0. 2~2. 0%、M n 0. 2~1. 0%、C r 18~2 5%、H f 0. 01~0. 3%、N i 0. 9%以下、A 10. 5%以下、およびY O. 01~0. 3%、希土類元素0. 01~0. 12%、Z r 0. 05~0. 8%の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質型燃料電池のセパレータに用いられる鋼に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、その発電効率が高いこと、S O<sub>x</sub>、N O<sub>x</sub>、C O<sub>2</sub>の発生量が少ないとこと、負荷の変動に対する応答性が良いこと、コンパクトであること等の優れた特徴を有するため、火力発電の代替としての大規模集中型、都市近郊分散配置型、および自家発電用等の巾広い発電システムへの適用が期待されている。

【0003】燃料電池の種類には用いる電解質により、りん酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型、高分子固体電解質型に分類されるが、なかでも固体電解質型燃料電池は電解質として安定化ジルコニア等のセラミックスを用

いて1 0 0 0 °C付近で運転されるもので、電極反応に触媒を用いる必要がないこと、高温による化石燃料の内部改質が可能で石炭ガス等の多様な燃料を用いることができる、高温排熱を利用しガスタービンあるいは蒸気タービン等と組み合わせ、いわゆるコンバインドサイクル発電とすることにより高効率の発電が可能となること、構成物が全て固体であるためコンパクトであること等の優れた特徴を有し、次世代の電力供給源として非常に有望視されている。

10 【0004】しかしながら固体電解質型燃料電池の実用化のためには多くの検討課題が残されている。特に高出力密度が可能な平板型燃料電池の場合、重要な構成要素としてセパレータが挙げられる。セパレータは電解質、燃料極、空気極の3層を支持し、ガス流路を形成するとともに電流を流す役目を有する。従ってセパレータには、高温での電気伝導性、耐酸化性、さらに電解質との熱膨張差が小さいこと等の特性が要求される。

【0005】このような要求特性を鑑み、従来は導電性セラミックスが多く用いられてきた。しかしながらセラミックスは加工性が悪くまた高価であることから、燃料電池の大型化、実用化の面から問題を残している。そのため安価で信頼性のある金属材料によるセパレータの開発が要求されている。また通常の金属材料を1 0 0 0 °C付近で使用すると表面が酸化され酸化被膜を生じる。したがって、セパレータ材として用いるためにはこの酸化被膜が安定で酸化が進行しないことが必要であり、さらにこの酸化被膜が電気伝導性を有することが必要である。

【0006】特開平6-264193号には固体電解質型燃料電池用金属材料として、C 0. 1%以下、S i 0. 5~3. 0%、M n 3. 0%以下、C r 15~3 0%、N i 2 0~6 0%、A 12. 5~5. 5%、残部実質的にF eからなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。特開平7-166301号には固体電解質燃料電池のセパレータとして、F e 6 0~8 2%およびC r 18~4 0%に前記単電池の空気極との間の接触抵抗を低減する添加元素(L a、Y、C eまたはA l)からなる材料を使用することが開示されている。さらに特開平7-145454には、固体電解質型燃料電池用金属材料としてC r 5~3 0%、C o 3~4 5%、L a 1%以下、残部実質的にF eからなる材料が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述した特開平6-264193号に開示された材料はA lとC rを相当量含むために表面酸化被膜はA l系酸化物を主体とし、これにC r系酸化物を含有したものである。しかしながら後述するようにA l系酸化物は電気伝導率が低いために固体電解質セパレータ用としては十分ではない。さらにオーステナイト系ステンレス鋼は電解質の安定化ジルコニ

アに比較して熱膨張係数が大きいため長時間使用における安定性に問題がある。また高価なNiを多く含むために価格的にも高く、燃料電池の実用化のためには不十分と考えられる。

【0008】上述した特開平7-166301号あるいは特開平7-145454号に開示された材料は、オーステナイト系ステンレス鋼に比較して熱膨張係数が低く、電解質の安定化ジルコニアの熱膨張係数に近いため長時間使用における安定性に有利であり、また電気伝導率も良好である。しかし、本発明者の検討によれば、長時間使用後の耐酸化性が十分ではなかった。本発明の目的は、1000°C付近において良好な電気伝導性を有する酸化被膜を形成するとともに良好な耐酸化性を有し、かつ電解質との熱膨張差が小さくさらに安価な金属製セパレータ材を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々検討の結果、まず対象とする金属材料をフェライト系とした。この理由の第1は、電解質である安定化ジルコニアの常温から1000°Cまでの熱膨張係数が11~12×10マインス6乗/°Cに対し、通常のオーステナイト系の金属材料では16×10マイナス6乗/°C以上であり、両者の熱膨張差が大きいため長時間使用中の安定性に問題があるためである。第2の理由は一般にオーステナイト系は高価なNiを含むため高価であるが、フェライト系はFeをベースとしNiを含まないかまたは含んでも少量であるため安価であるためである。

【0010】次に本発明者は形成される酸化被膜の電気伝導度について種々検討した。保護性を有する酸化被膜の代表としてはAlの酸化物とCrの酸化物を検討した。1000°C付近の高温になると一般にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が保護作用が大きく有利であるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜形成材の電気抵抗を測定してみると100mΩ・cm<sup>2</sup>を越えるものであり、セパレータとしては使用できないことがわかった。一方Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜形成材の電気抵抗は100mΩ・cm<sup>2</sup>以下であり、セパレータに使用可能であることがわかった。そこで本発明においては表面にCr系酸化物を主体とする酸化被膜を形成するフェライト系金属材料、すなわちFe-Cr系を基本とした。

【0011】次に、長時間使用する場合に問題となる耐酸化性であるが、前述のように1000°C付近においては通常Cr系酸化被膜の耐酸化性はAl系酸化被膜よりも劣る。またCr系酸化物を主体とする場合でもNiベースの合金（例えばJIS NCF600に代表されるNi-Cr合金）よりもFeベースの合金（例えばSUS430のようなFe-Cr合金）の方が耐酸化性は劣っている。従って単純にFe-Cr系とするだけでは、耐酸化性を満足させることは困難である。

【0012】本発明者は上述した問題点を解決するため種々検討した結果、Fe-Cr系にHfを添加するこ

とにより、Cr系酸化被膜を主体しながら良好な耐酸化性が得られ長時間加熱後も皮膜の剥離が見られないことを見出した。またHfに加えさらにY、希土類元素、Zrの1種または2種以上を加えるとさらに耐酸化性が向上することも見出した。なおこれらの添加を行っても形成される酸化皮膜は、Cr系酸化被膜が主体なので電気抵抗もさほど大きくなることはないことを見出した。

【0013】すなわち本発明は、重量%にてCr 2%以下、Si 3.0%以下、Mn 1.0%以下、Cr 1.5~3.0%、Hf 0.5%以下を含み、残部実質的にFeの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼である。本発明においては、Ni 2%以下、Al 1.1%以下、Ti 1%以下、Nb 2%以下の1種または2種以上を含むことができる。

【0014】また本発明においては、Y 0.5%以下、希土類元素0.2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含有することが好ましい。より好適には、重量%にてCr 0.08%以下、Si 0.2~2.0%、Mn 0.2~1.0%、Cr 1.8~2.5%、Hf 0.01~0.3%、Ni 0.9%以下、Al 0.5%以下、およびY 0.01~0.3%、希土類元素0.01~0.12%、Zr 0.05~0.8%の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明における成分限定理由について述べる。Cは、炭化物を形成して高温強度を増大させる作用を有するが、一方加工性を劣化させまたCrと結び付くことにより耐酸化性に有効なCr量を減少させる。従って0.2%以下に限定する。望ましくは0.08%以下である。Siは本発明の場合、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化皮膜と母材の界面付近に薄いSiO<sub>2</sub>系皮膜を形成して耐酸化性を向上させる作用を有する。しかし過度の添加は加工性、韌性の低下を招くとともにSiO<sub>2</sub>系皮膜が厚くなりすぎて皮膜の電気伝導度が低下する問題が生じるので3%以下とする。望ましくは0.2~2.0%である。

【0016】MnはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系被膜の密着性を向上させるのに必要である。しかし、過度に添加するとMn含有のスピネル型酸化物の耐酸化性不足のため耐酸化性が悪くなる。従ってMnは1%以下に限定する。望ましくは0.2~1.0%である。Crは本発明においてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系被膜の生成により、耐酸化性および電気伝導性を維持するために重要な元素である。そのため最低限1.5%を必要とする。しかしながら過度の添加は耐酸化性向上にさほど効果がないばかりか加工性の劣化を招くので1.5~3.0%に限定する。望ましくは1.8~2.5%である。Hfは本発明における重要な元素である。前述のようにCr系酸化被膜のみで良好な耐酸化性を持たせることは難しいが、少量のHf添加により耐酸化性が大きくな

向上することが見出された。これは主に酸化被膜の密着性を改善する効果によると考えられる。しかし過度の添加は熱間加工性を劣化させるので0.5%以下に限定する。望ましくは0.01~0.3%である。

【0017】Y、希土類元素、Zrは、Hfと組み合わせて少量添加することにより耐酸化性をさらに改善する効果を有する。しかしながら過度の添加は熱間加工性を劣化させるので、Yは0.5%以下、希土類元素は0.2%以下、Zrは1%以下に限定する。望ましくはYは0.01~0.3%、希土類元素は0.01~0.12%、Zrは0.05~0.8%である。またHfと、Y、希土類元素、Zrの1種または2種以上に適量のSi、Mn添加を組み合わせると一層耐酸化性が向上する。これはこれらの元素の複合作用により主に酸化被膜の密着性が改善されることによると考えられる。またZrは後述のTi、Nbと同様、Cと結びついて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させまた強度向上にも寄与する。

【0018】Ni、Al、Ti、Nb、Mo、Wの各元素は本発明鋼には必ずしも添加する必要はないが、以下に示す効果を有するため必要に応じて単独または複合で添加することができる。Niは本発明鋼に少量添加することにより韌性の向上に効果がある。しかしNiはオーステナイト生成元素であり、過度の添加はフェライト-オーステナイトの2相組織となり、熱膨張係数の増加およびコストアップを招く。さらに過度のNiの添加は耐酸化性を悪くする。従ってNiは2%以下に限定する。望ましくは0.9%以下である。

【0019】Alは脱酸剤として添加される。Alを多\*

$$\begin{array}{ll} P \leq 0.04\% & S \leq 0.03\% \\ V \leq 0.5\% & Ta \leq 0.5\% \\ Ca \leq 0.02\% & Co \leq 2\% \end{array} \quad \begin{array}{ll} Cu \leq 0.30\% & \\ Mg \leq 0.02\% & \end{array}$$

## 【0022】

### 【実施例】

(実施例1) 表1に示す組成の鋼を真空誘導炉にて溶製し10kgのインゴットを作製後、1100°Cに加熱して30mm角の棒材に鍛伸した。なお表1において、比較鋼No.41はNCF600として知られているオーステナイト系合金である。また比較鋼No.44は特開

\*く添加するとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜が形成されるが、前述のようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜は耐酸化性に対しては有効であるが、酸化被膜の電気抵抗を増大させる。従って、本発明の場合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜の形成を避けるためにAlは1%以下に限定する。望ましくは0.5%以下である。TiはCと結び付いて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させる。しかしながら1000°C付近においてはあまり保護性のないTiOまたはTiO<sub>2</sub>を形成し耐酸化性を劣化させる。従ってTiは1%以下に限定する。NbもTiと同様Cと結び付いて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させるとともに高温強度も増大させる。しかしながら過度の添加は耐酸化性を劣化させるので2%以下に限定する。

【0020】MoおよびWは、特に高温強度を増加させる作用を有するので、高温強度を重視する場合には添加してもよい。しかしながら過度に添加すると耐酸化性、加工性を劣化させるのでMo+1/2Wで5%以下に限定する。上述した合金組成により、好ましくは1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化皮膜の電気抵抗が50mΩ·cm<sup>2</sup>以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に起こらない固体電解質燃料電池セパレータ用鋼を得ることができる。

【0021】なお、以下の元素は、1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化皮膜の電気抵抗率が80mΩ·cm<sup>2</sup>以下、1100°C、100Hr加熱後のスケール剥離が0.5mg/cm<sup>2</sup>以下を満たす範囲内で添加元素を含むことができる。たとえば、以下の範囲の添加元素を含むことができる。

$$P \leq 0.04\% \quad S \leq 0.03\% \quad Cu \leq 0.30\%$$

$$V \leq 0.5\% \quad Ta \leq 0.5\% \quad Mg \leq 0.02\%$$

$$Ca \leq 0.02\% \quad Co \leq 2\%$$

$$Cu \leq 0.30\% \quad$$

$$Mg \leq 0.02\%$$

平6-264193号に記載のものである。これらの試料の製造工程において、本発明鋼中で比較的Cr量が高いNo.9合金は鍛造中に若干疵が発生し、やや加工性が悪い傾向を示した。これらの素材から試験片を切り出し各種試験を行った。

## 【0023】

### 【表1】

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	W	Fe	Hf	Y	希土類元素	Zr	
1	0.02	0.35	0.51	0.22	22.54	0.26	-	-	-	-	Bal	0.03	-	-	-	
2	0.02	0.39	0.50	0.24	22.23	0.22	-	-	-	-	Bal	0.09	-	La 0.04	-	
3	0.03	0.45	0.63	0.12	24.10	0.12	0.21	-	-	-	Bal	0.15	0.02	-	-	
4	0.02	0.44	0.65	0.25	20.34	0.21	-	-	-	-	Bal	0.05	-	-	0.22	
5	0.03	0.46	0.55	0.20	20.12	0.25	-	-	-	-	Bal	0.02	-	Ca 0.02	0.25	
6	0.02	0.47	0.54	0.24	24.98	0.23	0.25	-	-	-	Bal	0.04	0.02	La 0.02	0.15	
7	0.12	0.35	0.53	0.24	22.05	0.24	-	-	-	-	Bal	0.08	-	-	-	
8	0.03	0.46	0.47	0.35	16.10	0.22	-	-	-	-	Bal	0.34	-	-	-	
9	0.02	0.41	0.38	0.36	26.31	0.25	-	-	-	-	Bal	0.04	-	-	-	
10	0.02	0.40	0.45	0.54	19.24	-	0.84	1.2	-	-	Bal	0.11	0.03	La 0.02, Ce 0.01	-	
11	0.06	0.45	0.44	1.55	21.04	0.25	-	-	-	2.53	-	Bal	0.08	-	-	-
12	0.03	2.51	0.58	0.24	20.35	-	-	-	-	-	Bal	0.02	-	La 0.04	-	
13	0.03	0.55	0.55	0.54	20.10	0.23	-	0.54	1.5	2.3	Bal	0.04	-	La 0.04	0.14	
14	0.02	0.50	0.84	-	22.35	0.34	0.24	-	-	-	Bal	0.09	-	-	-	
15	0.02	0.52	0.41	-	22.12	-	0.31	-	-	-	Bal	0.07	-	La 0.03	0.24	
16	0.03	0.10	0.55	0.11	22.18	-	0.14	-	-	-	Bal	0.05	-	La 0.04	-	
17	0.04	0.45	0.11	0.14	22.48	0.31	-	-	-	-	Bal	0.06	-	La 0.04	-	
18	0.02	0.11	0.09	0.15	20.18	0.24	-	-	-	-	Bal	0.07	-	La 0.03	-	
19	0.03	0.47	0.52	0.25	23.05	0.75	0.05	-	-	-	Bal	0.06	-	Ce 0.01	-	
41	0.03	0.22	0.41	Bal	16.22	0.20	0.33	-	-	-	Bal	0.72	-	-	-	
42	0.06	0.49	0.62	0.20	19.75	2.53	1.22	-	-	-	Bal	-	-	-	-	
43	0.02	0.28	0.12	0.26	24.89	4.06	-	-	-	-	Bal	-	-	-	-	
44	0.03	1.02	0.53	23.50	21.05	3.50	-	-	-	-	Bal	-	-	-	-	
45	0.04	0.44	0.65	0.21	10.25	0.21	0.10	-	-	-	Bal	0.04	-	-	-	
46	0.04	0.45	0.43	0.21	22.05	0.10	0.21	-	-	-	Bal	-	-	-	-	
47	0.03	0.12	0.43	0.10	21.90	0.15	0.12	-	-	-	Bal	-	-	La 0.03	-	
48	0.04	3.42	0.56	0.23	19.80	0.21	0.20	-	-	-	Bal	-	-	La 0.02	-	
49	0.03	0.44	0.02	0.21	22.52	0.23	0.20	-	-	-	Bal	-	-	La 0.02	-	
50	0.03	0.38	1.35	0.21	33.04	0.34	0.19	-	-	-	Bal	-	-	La 0.03	-	

## 本発明鋼

## 比較鋼

【0024】まず、直径10mm、長さ20mmの円柱状試験片を用いて、大気中1000°Cで100Hrの加熱処理を行った後、表面に生成される酸化物の種類をX線回折により調べた。さらに表面酸化スケールの剥離量を測定した。また10mm×10mm×3mmの板状試料を用いて、大気中1000°Cで100Hr加熱を行って表面に酸化被膜を形成させた後、1000°Cにおける電気抵抗を測定した。なお電気抵抗は面積抵抗( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )で表した。またほとんどの試料においては10

00°Cで100Hr加熱後に酸化スケールの剥離が見られなかったので、さらに加速試験として1100°Cで100Hr、ならびに1000°Cで1000Hr加熱を行った後の酸化スケールの剥離量を調べた。さらにいくつかの試料については30°Cから1000°Cまでの熱膨張係数を測定した。これらの試験結果をまとめて表2に示す。

## 【0025】

## 【表2】

	熱膨張係数 30~1000°C ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	1000°C × 100Hr加熱後			1100°C × 100Hr加熱後	1000°C × 1000Hr加熱後
		生成酸化物	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )	1000°Cにおける 電気抵抗 (mΩ·cm <sup>2</sup> )	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )
本発明鋼	1	12.9	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	12	0.00
	2	13.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	18	0.00
	3	13.1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	20	0.00
	4	12.8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	22	0.05
	5	12.9	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	26	0.00
	6	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	10	0.00
	7	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	43	0.52
	8	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	30	0.62
	9	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	42	0.21
	10	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	25	0.85
	11	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	20	0.33
	12	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	62	0.29
	13	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	18	0.25
	14	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	31	0.25
	15	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	15	0.00
	16	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	32	0.54
	17	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	30	0.66
	18	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	19	0.79
	19	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	58	0.00
比較鋼	41	16.7	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	10	0.18
	42	14.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	380	未測定
	43	14.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	452	未測定
	44	17.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	153	未測定
	45	13.3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	4.50	61	未測定
	46	13.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	29	未測定
	47	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	42	未測定
	48	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	109	未測定
	49	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	28	未測定
	50	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.53	55	未測定

【0026】表2より本発明鋼は大気中1000°C×100Hrの加熱により主にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜を形成しており、電気抵抗の値は十分小さい。一方、比較鋼No. 42、43、44はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2%以上含むためAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜を形成し、電気抵抗の値は本発明鋼の値よりはるかに大きい。また比較鋼No. 48はSi<sub>i</sub>が高いために表面からのX線回折では確認できなかったがおそらくSi<sub>i</sub>O<sub>2</sub>系皮膜が形成されていると思われ、電気抵抗の値が大きい。大気中1000°C×100Hrの加熱後の表面スケール剥離量を比較すると、本発明鋼はスケールの剥離は全く観察されなかったが、比較鋼No. 45はCr量が少ないため剥離量が多く、長時間使用に耐えないことがわかる。また比較鋼No. 50もスケールの剥離が観察されたがこれはHfを含まないことに加え、Mnが高くMn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>の量が多くなったためと思われる。

【0027】さらに加速試験として行った大気中1100°C×100Hrの加熱後の表面スケール剥離量を比較すると、本発明鋼はNo. 16, 17, 18を除き1100°Cという高温での加熱でもスケールの剥離が観察されない。No. 16, 17, 18はごく少量のスケールの剥離が観察されるがこれはSi<sub>i</sub>、Mn量が低めであったためと思われる。一方、比較鋼No. 41 (NCF600)、45、46, 47, 49, 50では剥離が発生

した。No. 46はHf, Y, 希土類元素またはZrが無添加であること、No. 47はHfを含まずSi<sub>i</sub>量が低いこと、No. 49はHfを含まずMn量が低いことによりスケールの密着性が不足したためと思われる。No. 50は前述のようにHfを含まずMnが高すぎたためと思われる。

【0028】もう一つの加速試験条件である大気中1000°C×1000Hrの加熱後の表面スケール剥離量を本発明鋼中で比較すると、C高め (No. 7)、Cr低め (No. 8)、Nb, Ti高め (No. 10)、Si低め (No. 16)、Mn低め (No. 17)、Si, Mn低め (No. 18) でスケール剥離量がやや多くなっていることがわかる。次に常温から1000°Cまでの熱膨張係数の値は本発明鋼No. 1~5が約13×10マイナス6乗/°Cであり、ジルコニアの値に近い。一方比較鋼No. 41、No. 44はオーステナイト系であるために熱膨張係数の値が大きい。

【0029】【発明の効果】以上述べたように本発明鋼を固体電解質型燃料電池のセパレータに用いることにより、燃料電池の低コスト化を図ることができ、燃料電池の実用化、大型化に大きく寄与できる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年4月22日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下を含み残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項2】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下、およびN i 2%以下、A l 1%以下、T i 1%以下、M oとWの1種または2種をM o+1/2 Wで5%以下、N b 2%以下の1種または2種以上を含有し、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項3】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下、およびY O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項4】 重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下、およびN i 2%以下、A l 1%以下、T

i 1%以下、M oとWの1種または2種をM o+1/2 Wで5%以下、N b 2%以下の1種または2種以上、さらにY O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項5】 重量%にてC 0. 08%以下、S i 0. 2~2. 0%、M n 0. 2~1. 0%、C r 18~25%、H f 0. 01~0. 3%、N i 0. 9%以下、A l 0. 5%以下、およびY O. 01~0. 3%、希土類元素0. 01~0. 12%、Z r 0. 05~0. 8%の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】すなわち本発明は、重量%にてC 0. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下を含み、残部実質的にF eの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼である。本発明においては、N i 2%以下、A l 1%以下、T i 1%以下、M oとWの1種または2種をM o+1/2 Wで5%以下、N b 2%以下の1種または2種以上を含むことができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.